



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## بررسی احتمال تغییر جرم مولکولی متوسط وزنی یک نمونه پلی اکسی اتیلن در یک واکنش شیمیایی با استفاده از روش پراش نور

عبدالرحیم بزاز \*

استادیار و عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه امام حسین (ع)  
تهران، بزرگراه شهید بابایی، دانشگاه امام حسین (ع)، دانشکده فنی و مهندسی  
[abazaz@ihu.ac.ir](mailto:abazaz@ihu.ac.ir)

### چکیده

در واکنش های شیمیایی روی گروه انتهایی زنجیرهای یک نمونه پلیمری، امکان تغییر جرم مولکولی متوسط وزنی محصول بدست آمده با جرم مولکولی متوسط وزنی ماده واکنش دهنده (نمونه پلیمر) عبارت دیگر امکان تغییر درجه بسپارش و تخریب پلیمر وجود دارد. برای اینکه احتمال تغییر جرم مولکولی بررسی شود، جرم مولکولی متوسط وزنی نمونه با جرم مولکولی متوسط وزنی محصول باید مقایسه شود. برای اینکار می توان از دستگاه پراش نور استفاده کرد. در این تحقیق به بررسی امکان تغییر جرم مولکولی متوسط وزنی یک نمونه پلیمری پلی اکسی اتیلن در واکنش تبدیل دو گروه انتهایی هیدروکسیل به دو گوه آمین پرداخته شد و در نهایت با رسم منحنی زیمن معلوم شد که جرم مولکولی متوسط وزنی در ضمن واکنش تبدیل دو گروه انتهایی هیدروکسیل (در دو مرحله با استفاده از معرف توسیل کلرید در مرحله اول و گاز آمونیاک در مرحله دوم) به دو گروه آمین تغییر نمی کند.

**کلمات کلیدی:** جرم مولکولی متوسط وزنی، نموضریب شکست، ثابت دستگاه، پراش نور، منحنی زیمن

### مقدمه

رابطه پایه ای برای تعیین جرم مولکولی متوسط وزنی توسط دستگاه پراش نور با توجه به تغییر درجه پلاریزاسیون مولکول ارائه شده است. قابلیت پلاریزه شدن یک مولکول به دو پارامتر، ساختار و جرم مولکولی بستگی دارد. از طرف دیگر ضریب شکست به جرم مولکولی و ساختار مولکول بستگی دارد. لورنز و لورنتز این دو خواص را با رابطه زیر به هم ربط دادند.

$$\alpha^2 \propto I_s/I_0$$

$$\alpha \propto (n^2-1)/(n^2+2)$$

در خلا

$$\alpha \propto (n^2-n(0))/(n^2+2 n(0))$$

در حلال

که در آن  $\alpha$  قابلیت پلاریزه شدن مولکول،  $I_s$  شدت پراش نور در محلول،  $I_0$  شدت پراش نور در حلال،  $n$  ضریب شکست نور در محلول و  $n(0)$  ضریب شکست نور در حلال خالص است. برای محلول های رقیق با بکار گیری یک سری فرضیات (۱) رابطه زیر بدست می آید:

$$I_s/I_0 \propto (dn/dc)^2$$

اینجا :-

$dn/dc$  نمو ضریب شکست نامیده می شود. نمو ضریب شکست یک محلول با غلظت آن محلول بطور تجربی با استفاده از یک دستگاه رفاکتومتر دیفرانسیلی (۲) قابل اندازه گیری است. این مقدار برای بدست آمدن داده های لازم در رسم منحنی زیر، که در ادامه توضیح داده می شود، ضروری است.

### روش کار

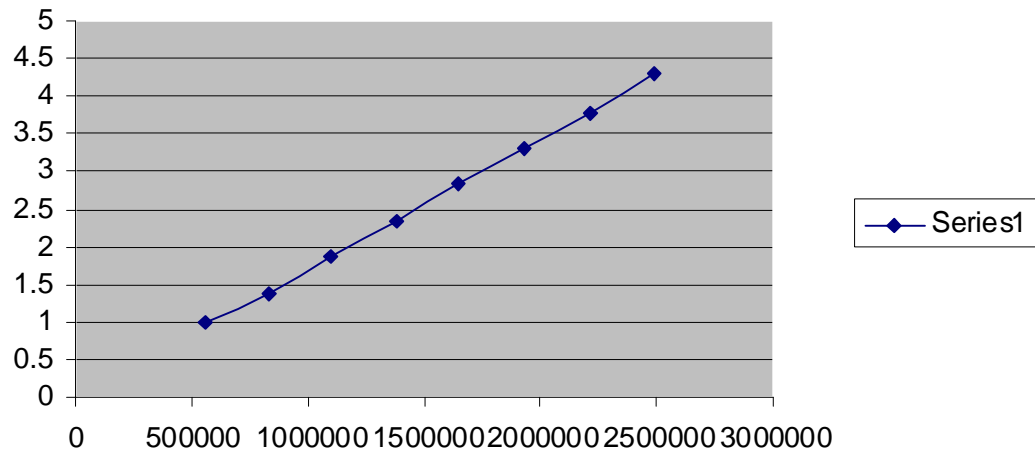
دستگاه در ابتدا با استفاده یک سری از محلول های آبی پتاسیم کلرید با غلظت بین ۰/۴ - ۱/۸ g/dl و ضریب تغییرات  $dn$  نسبت به  $\Delta$  بدست شکست معلوم کالیبره می شود (۳)، ثابت دستگاه (K) با استفاده از رابطه  $\Delta dn = K d$  از شیب منحنی می آید. همچنین مقدار  $dn$  برای محلول های پلیمر با غلظت معین پس از تعیین ثابت دستگاه از رابطه  $dn = K d\Delta$  بدست می آید. سپس با رسم منحنی  $dn$  نسبت به  $dc$  مقدار  $dn/dc$  از شیب منحنی بدست می آید. جداول ۱ و ۲ داده های بدست آمده را نشان می دهد. همچنین داده های جدول برای تعیین ثابت دستگاه و مقدار  $dn/dc$  در دو منحنی جداگانه، شکل ۱ و شکل ۲ رسم شده اند. با این آزمایش مقدار  $dn/dc$  برای محلول نمونه پلی اکسی اتیلن ۰/۱۰ بدست آمد.

جدول ۱ - جدول داده ها بدست آمده برای تعیین ثابت دستگاه رفاکتومتر دیفرانسیلی (K)

غلظت %	dsolv0°	dsolv180°	dsol0°	dsol180°	d D	Dn*10 <sup>+4</sup>
۱/۸	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۷/۱۸۲	۲/۱۸۹	۴/۲۹۴	۲۴۹
۱/۶	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۶/۹۳۲	۲/۴۵۶	۳/۷۷۷	۲۲۱
۱/۴	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۶/۶۸۳	۲/۶۹۴	۳/۲۹۰	۱۹۳
۱/۲	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۶/۴۵۰	۲/۹۲۳	۲/۸۲۸	۱۶۵
۱/۰	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۶/۱۸۱	۳/۱۴۶	۲/۳۳۶	۱۳۸
۰/۸	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۵/۹۵۵	۳/۳۹۷	۱/۸۵۷	۱۱۰
۰/۶	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۵/۷۰۹	۳/۴۶۸	۱/۳۶۲	۸۳
۰/۴	۵/۱۰۰	۴/۳۰۲	۵/۵۵۶	۳/۸۷۶	۰/۹۹۱	۵۶

$$= (dsol 10^\circ - dsol 180^\circ) - (dsolv0^\circ - dsolv180^\circ) d \Delta$$

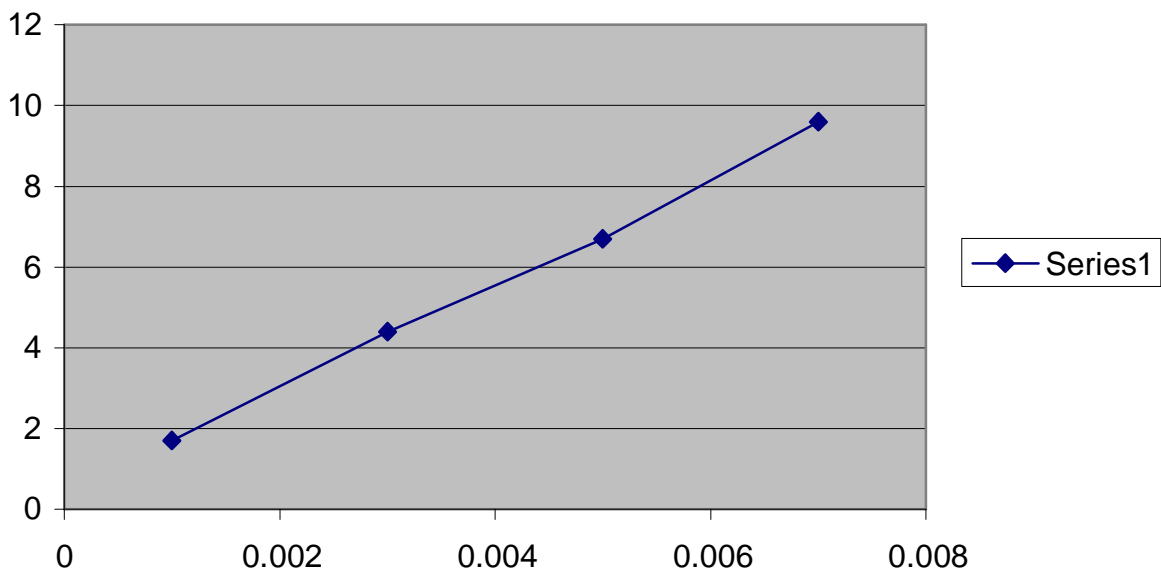
$$k = 5.78 * 10^{-3}$$



شکل ۱ - منحنی تعیین ثابت دستگاه رفرکتومتر دیفرانسیلی (K)

جدول ۲ - جدول داده ها بدست آمده برای تعیین نمو ضریب شکست با استفاده از مقدار ثابت دستگاه

غلظت %	dsolv0°	dsolv180°	dsol0°	dsol180°	d	Dn*10 <sup>+4</sup>
۰/۰۰۷	۵/۰۰۱	۴/۳۰۲	۴/۱۱۷	۴/۲۵۱	۰/۱۶۷	۹/۶
۰/۵۰۰	۵/۰۰۱	۴/۳۰۲	۵/۰۹۵	۴/۲۸۰	۰/۱۱۶	۶/۷
۰/۰۰۳	۵/۰۰۱	۴/۳۰۲	۵/۰۷۴	۴/۲۹۶	۰/۰۷۵	۴/۴
۰/۰۰۱	۵/۰۰۱	۴/۳۰۲	۵/۰۵۰	۴/۳۲۰	۰/۰۳۰	۱/۷



شکل ۲ - منحنی تغییرات ضریب شکست بعنوان تابعی از غلظت محلول پلی اکسی اتیلن

### منحنی رژیم

روش رژیم یک روش گرافیکی است که توسط آن پارامترها در معادله پراش نور را می توان محاسبه کرد. معادله پایه عبارت است از:

$$\frac{K_{CB}}{I_{red}(\theta, C_B)} = \frac{1}{M(\sin^2\theta/2)} + 2A_2C_B$$

که اینجا:

$k$  (ثابت نوری) است و برابر  $(dn/dcb)$   $(\frac{4\pi^2 n_0^2}{NA \lambda_0^4})$  است که در آن  $C_B$  غلظت نمونه پلیمر در محلول و  $I_{red}(\theta, C_B)$  شدت پراش کاهش یافته نور است.  $NA$  عدد آوگادرو و  $A_2$  دومین ضریب ویریا نامیده می شود. مقدار  $A_2$  به نوع حلال بستگی دارد. در یک حلال خوب  $A_2$  بزرگ و مثبت است، و در یک حلال ضعیف  $A_2$  می تواند صفر باشد (۴). برای ساده شدن، کمیت  $K_{CB}/I_{red}(\theta, C_B)$  می تواند با کمیت شناخته شده دیگری  $I_{corr}(\theta, C_B)/K'_{CB}$  (۵) تعویض گردد.

اینجا  $K'$  و  $I_{corr}(\theta, C_B)$ :

$f'$  به فاکتور کابن معروف است و باید با دقت محاسبه شود. در حقیقت این فاکتور یک فاکتور پلاریزاسیون است و از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$f' = \frac{6+6p_m}{6-7p_m}$$

$$P_m = \frac{I_{sol, h(90^\circ)} - I_{sol, v, h(90^\circ)}}{I_{sol, v(90^\circ)} - I_{sol, v, v(90^\circ)}}$$

اینجا:

حرف  $h$  اندازه گیری در جرخش ۹۰ درجه و  $v$  در ۰ درجه در دستگاه پراش نور فاکتور کابن برای پلیمرهایی با جرم مولکولی متوسط وزنی بیشتر از  $5 \times 10^4$  برابر ۱ است و  $I_{corr}(\theta, C_B)$  از رابطه زیر حاصل می شود:

معادله پراش نور در حقیقت رابطه ای است بین شدت پراش نور کاهش یافته،  $I_{red}(\theta)$ ، و رفتار پلیمر است

$$I_{red}(\theta, C_B) = \frac{I(\theta, C_B)}{I_0 V_0}$$

مقدار  $I_{red}(\theta)$ ، طبق رابطه زیر تعریف می شود.

که اینجا:

$I(\theta, C_B)$  شدت پراش نور اندازه گیری شده محلول با غلظت  $C_B$  تحت زاویه  $\theta$  است.  $R$  فاصله بین دتکتور و ظرف حاوی محلول است. و  $V_0$  حجم محلولی است که توسط دتکتور مورد کاوش قرار می گیرد. داده های بدست آمده با توجه به تغییرات  $K' C_B / I_{corr}(\theta, C_B)$  با  $\sin^2 \theta / 2 + k C_B$  رسم می شوند. با ادامه دو منحنی ( حد  $K' C_B / I_{corr}(\theta, C_B)$  وقتی  $C_B$  به سمت صفر میل می کند و حد  $K' C_B / I_{corr}(\theta, C_B)$  وقتی  $\theta$  به سمت صفر میل می کند ) تا جا هیکه هر دو روی محور  $Y$  همدیگر را قطع کنند، مقدار  $1/Mw$  بدست می آید و از آنجا  $Mw$  محاسبه می شود. مقدار  $k$  یک ثابت اختیاری است و برای تنظیم دقیق نقاط در فضا مورد نظر قرار گرفته می شود. در رسم منحنی زیم عوامل زیادی مانع ارتباط دقیق نقاط می شوند. این عوامل عبارتند از:

- خطا در کالیبره شدن دستگاه، زیرا شدت مطلق پراش نور استانداردها بطور دقیق معلوم نیست.
- خطا در ادامه خطوط رسم شده به سمت سیستمی که از هر گونه نمونه عاری است.
- کوچکترین زوایای مورد بررسی در دستگاه پراش نور ۲۰ تا ۳۰ درجه است حال اینکه ما منحنی را تا زاویه صفر درجه ادامه داده تا محور  $Y$  را قطع کند.
- تجمع ماکرو مولکول ها خود تاثیر به سزایی روی پراش نور و در نتیجه مقدار جرم مولکولی وزنی دارد و جرم مولکولی متوسط وزنی را بیش از مقدار واقعی نشان می دهد.

## دستگاه

دستگاهی که در این پروژه بکار گرفته شده است دستگاه پراش سوفیکا (۶) بود. منبع نوری لامپ جیوه با فشار قوی، ۵۰۰ وات، از نوع لامپ اسپکتروسکپی 57300ZB/00 ساخته شده در چین است. این منبع نوری در ضمن استفاده با آب سرد تحت فشار  $2 \text{Kg/Cm}^3$  با دبی ۴ لیتر در دقیقه سرد می شود. لامپ جیوه یک دسته پرتو نوری تولید می کند که ابتدا از دو فیلتر نوری عبور داده می شود. پس از عبور نور، دو پرتو نور منوکرومیک پلاریزه شده با طول موج های  $436 \text{ nm}$  و  $546 \text{ nm}$  تولید می شود نور از یک ظرف شیشه ای که حاوی یک ترکیب آلی مایع مانند بنزن با ضریب شکست  $1/5$  و عاری از گرد و غبار است عبور داده می شود. ظرف دارای یک محور چرخشی است که زوایای مشاهده (  $30^\circ$ ،  $37/5^\circ$ ،  $45^\circ$ ،  $60^\circ$ ،  $75^\circ$ ،  $90^\circ$ ،  $105^\circ$ ،  $120^\circ$ ،  $135^\circ$ ،  $142/5^\circ$ ،  $150^\circ$  ) را با بکار گیری یک موتور چرخش فراهم می سازد. در وسط محور چرخشی یک سوراخ است تا نور پراش یافته از آن عبور کند. دمای مایع در درون ظرف بوسیله یک واحد مجهز به یک ترموست کنترل می شود. یک فتو تیوب روی محور نصب شده است تا حساسیت شدت نور را تنظیم نماید. بالاخره دستگاه دارای یک وسیله اندازه گیری شدت نور با سه واحد اندازه گیری روی آن است. شدت نور با توجه به معیار اندازه گیری که بوسیله یک دکمه انتخاب می شود، تعیین می شود.

### تهیه محلول

چهار سل شیشه ای انتخاب می شود و دیواره داخلی و خارجی آن ها بطور مطمئن شسته می شود. سپس هر سل با آب مقطر که دو بار تقطیر شده است، پر می شود. شدت نور عبور یافته در ابتدای اندازه گیری نور پراش مورد آزمایش قرار می گیرد. این مقدار باید بین  $1/5 - 2/5$  با توجه به شرایط انتخابی باشد. غلظت های مورد نظر از نمونه پلیمر مورد نظر طوری ساخته می شوند که آخرین غلظت یک چهارم اولین غلظت باشد. بنابراین چهار محلول با نسبت یک، نصف، ثلث و ربع غلظت اولیه ساخته می شود. و سل ها با این محلول ها تا ارتفاع معینی پر می شوند. سپس برای حل شدن کامل ماده پلیمری به مدت ۲۰ دقیقه کنار گذاشته می شوند. سپس سل ها به مدت یک دقیقه توسط یک لرزاننده ای تکان داده می شوند. سل ها را به مدت چند دقیقه در کناری گذاشته تا حباب های هوای درون آن ها خارج شوند. سپس هر سل به نوبت در درون دستگاه قرار داده می شود. نور با طول موج معین از درون محلول موجود در سل عبور داده می شود. شدت نور پراش یافته هر محلول در زوایای مشخص اندازه گیری می شود. داده های حاصل ( بعنوان نمونه جدول ۳) برای رسم منحنی زیم بکار گرفته شدند. با توجه به منحنی زیم، جرم مولکولی وزنی متوسط حدودا دالتون  $1660000$  محاسبه شد.

جدول ۳- داده های پراش نور محلول نمونه پلی اکسی اتیلن با استفاده از دستگاه پراش نور

	$37/5^{\circ}$	$45^{\circ}$	$60^{\circ}$	$75^{\circ}$	$90^{\circ}$	$105^{\circ}$	$120^{\circ}$	$135^{\circ}$
$C/I_{corr} * 10^3$ $\varphi^C = 0.005$	۰/۳۵	۰/۳۱	۰/۳۲	۰/۳۳	۰/۳۳	۰/۳۴	۰/۳۶	۰/۳۸
$\text{Sin}^2 \phi/2 + 100 \text{ CB}$	۰/۶۰	۰/۶۵	۰/۷۵	۰/۸۷	۱/۰۰	۱/۱۳	۱/۲۵	۱/۳۵
$C/I_{corr} * 10^3$ $\varphi^C = 0.003$	۰/۲۰	۰/۲۲	۰/۲۳	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۷
$\text{Sin}^2 \phi/2 + 100 \text{ CB}$	۰/۴۱	۰/۴۵	۰/۵۵	۰/۶۷	۰/۸۰	۰/۹۳	۱/۰۵	۱/۱۶
$C/I_{corr} * 10^3$ $\varphi^C = 0.0014$	۰/۱۴	۰/۱۴	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۷	۰/۱۷	۰/۱۸	۰/۲۰
$\text{Sin}^2 \phi/2 + 100 \text{ CB}$	۰/۲۴	۰/۲۸	۰/۳۹	۰/۵۲	۰/۶۴	۰/۷۷	۰/۸۹	۰/۹۹
$\text{Sin}^2 \phi/2$ $\text{CB} = 0$	۰/۱۰	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۳۷	۰/۵۰	۰/۶۳	۰/۷۵	۰/۸۵

$\varphi$  (g/ml)

### بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی امکان تغییر جرم مولکولی یک نمونه پلیمری پلی اکسی اتیلن در واکنش تبدیل دو گروه انتهایی هیدروکسیل به دو گروه آمین پرداخته شد. برای اینکار ابتدا ثابت دستگاه نمو ضریب شکست تعیین شد و سپس به اندازه گیری تغییرات ضریب شکست با غلظت محلول پرداخته شد و در نهایت با رسم منحنی زیم معلوم شد که جرم مولکولی متوسط وزنی در واکنش انتخابی برای تبدیل دو گروه انتهایی هیدروکسیل به دو گروه آمین، تغییر نمی کند.

## منابع و مراجع

1. K. J. Mysels "Introduction to Colloid Chemistry", Interscience Publishers, p. 423 (1959).
2. Refractometer Instrument: Phenox Precision Instrument Co. Philadelphia.
3. R. C. Weast (ed.); Ph.D. CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 66<sup>th</sup>, Raton Florida, CRC Press, D-243 (1985).
4. B.H. Zimm ; J. Chem. Phys. 15, 1093 (1948).
5. A. Bazaz; "Synthesis and Solution Properties of Hydrophobically Associating Heptadeca- namide Poly (ethylene glycol) Copolymer", Ph.D. Thesis, University of Bristol 41-53(1994).
6. Sofica Light Scattering Instrument, Photo / Gonio / Diffusometer; W. Wippler & CRM Scheibling.